

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Juergen SCHUBERT, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: DOPED PRECIPITATED SILICA

REQUEST FOR PRIORITY

#2



ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
GERMANY	100 48 616.9	September 30, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

Thomas A. Blinka, Ph.D.
Registration No. 44,541



22850

Docket No. 208553US0

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

INVENTOR(S) Juergen SCHUBERT, et al.

SERIAL NO: New Application

FILING DATE: Herewith

FOR: DOPED PRECIPITATED SILICA



J1036 U.S. PTO
09/940438
08/29/01

FEE TRANSMITTAL

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

FOR	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA	RATE	CALCULATIONS
TOTAL CLAIMS	20 - 20 =	0	× \$18 =	\$0.00
INDEPENDENT CLAIMS	2 - 3 =	0	× \$80 =	\$0.00
<input type="checkbox"/> MULTIPLE DEPENDENT CLAIMS (If applicable)			+ \$270 =	\$0.00
<input type="checkbox"/> LATE FILING OF DECLARATION			+ \$130 =	\$0.00
BASIC FEE				\$710.00
TOTAL OF ABOVE CALCULATIONS				\$710.00
<input type="checkbox"/> REDUCTION BY 50% FOR FILING BY SMALL ENTITY				\$0.00
<input type="checkbox"/> FILING IN NON-ENGLISH LANGUAGE			+ \$130 =	\$0.00
<input checked="" type="checkbox"/> RECORDATION OF ASSIGNMENT			+ \$40 =	\$40.00
TOTAL				\$750.00

- ☐ Please charge Deposit Account No. 15-0030 in the amount of _____ A duplicate copy of this sheet is enclosed.
- ☒ A check in the amount of **\$750.00** to cover the filing fee is enclosed.
- ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees which may be required for the papers being filed herewith and for which no check is enclosed herewith, or credit any overpayment to Deposit Account No. 15-0030.
A duplicate copy of this sheet is enclosed.

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Thomas A. Blinka

Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

Thomas A. Blinka, Ph.D.
Registration No. 44,541

Date: 8/29/01



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/00)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



J1036 U.S. PTO

09/940438



08/29/01

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

100 48 616.9

Anmeldetag:

30. September 2000

Anmelder/Inhaber:

Degussa AG, Düsseldorf/DE

Erstanmelder: DEGUSSA-HÜLS AKTIEN-
GESELLSCHAFT, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung:

Dotierte Fällungskieselsäure

IPC:

C 01 B, C 08 K, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. Mai 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hiebinger

Dotierte Fällungskieselsäure

Die Erfindung betrifft Fällungskieselsäure, die mit Aluminiumoxid dotiert ist, ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung dieser aluminiumdotierten Fällungskieselsäuren.

5

Kieselsäuren und Aluminiumsilikate, welche durch Fällung mittels Natriumsilikatlösung und Schwefelsäure, Natriumsilikatlösung und anschließender Zugabe eines löslichen Metallsalzes hergestellt wurden, sind bekannt. Bei diesen Herstellprozessen werden auf unterschiedliche Weise Metallionen in Form ihrer Salze oder deren Lösungen zugesetzt, so z.B. Zr, Ti, Zn-Ionen. Diese Ionen können auch chemische Bindungen mit Bestandteilen der Kieselsäure-/Silikatoberfläche eingehen und durch einfaches Waschen nicht abgespült werden. Diese Ionen erzeugen kationische Ladungen an der Oberfläche der Kieselsäuren/Silikate und sorgen hierdurch bei der Anwendung in dem Papierstrich von z. B. Inkjet-Papieren für eine Fixierung der meist anionischen Farbstoffe und für brillante Farben im Papierstrich.

15

Für den Einsatz in der Papierindustrie werden Füllstoffe, die zum Beispiel in Inkjet-Medien die Tinte gut absorbieren und die Brillanz der Farben erhalten, benötigt. Um die Druckgeschwindigkeit erhöhen zu können und die Druckpunktgröße beim Inkjet-Druck verringern zu können, ist eine schnelle Trocknung unabdingbar. Eine Möglichkeit, diesen Anforderungen zu entsprechen, ist das Aufbringen von kieselsäurehaltigen Beschichtungen auf die Medien. Diese Beschichtungen ermöglichen eine rasche Tintenaufnahme, verbessern die Punktschärfe und fördern die definierte kreisförmige Ausbreitung des Tintentropfens. Des weiteren verhindern sie Durchscheinen oder Durchschlagen der Tinte und erzeugen hohe Farbdichten.

25

Für den Einsatz in der Papierindustrie werden daher extrem leicht dispergierbare Füllstoffe benötigt, die zum Beispiel in Inkjet-Papier oder Inkjet-Folie die Tinte gut absorbieren, und die Brillanz der Farben erhalten.

30

Beschreibung der Erfindung

Die Herstellung von dotierten und undotierten Kieselsäuren und Silikaten sind bereits umfangreich beschrieben, so z. B. in EP 0 643 0 15, DE 117 22 45, EP 0 798 266, DE 314 42 99 oder DE 124 50 06.

5

Alle dort beschriebenen Fällungen zur Herstellung der Kieselsäure beinhalten drei Verfahrensschritte 1.) Vorlegen von Wasser und optional Natriumsilikatlösung, optional Einstellung von pH, Leitfähigkeit durch Zugabe von Salzen oder deren Lösungen (z.B. Natriumsulfat) ; 2.) Fällphase: hier wird, meist durch Zugabe einer mineralischen Säure wie Schwefelsäure, das Ausfällen der Kieselsäure oder des Silikates bewirkt; 3.) Ansäuerung der Kieselsäure-/Silikatsuspension vor der weiteren Aufarbeitung. Alle drei Phasen sind gekennzeichnet durch ein bestimmtes Temperatur-, Dosier- und pH-Regime, mögliche Unterbrechungs- und/oder Zwischenstufen oder der Zugabe unterschiedliche Salze oder deren Lösungen.

15

Um an der Oberfläche der Kieselsäuren / Silikate kationische Stellen (Sites) zu erzeugen, werden - mindestens zweiwertige - Metallionen zur ausgefällten Kieselsäure zugegeben (EP 0 493 203). Bei diesen Metallen kann es sich um Erdalkalimetalle, Seltene Erden Metalle, Übergangmetalle (z.B. Ti, Zr, Fe, Ni, Zn) oder Aluminium handeln. Diese Metalle können als Ionen in Form ihrer Salze oder deren Lösungen zugegeben werden. Bei den Salzen kann es sich um organische Salze oder Komplexe handeln, so z.B. Carbonate, Polycarbonate oder auch anorganische Salze wie Halogenide, Oxyhalogenide, Nitrate, Phosphate, Sulfate, Oxydsulfate, Hydroxide, Oxidhydroxide.

20

25 Die genannten Ionen entfalten ihre Wirkung vor allem, wenn sie in die Oberfläche der Kieselsäuren bzw. Silikate integriert sind (chemisch gebunden und/oder physikalisch fixiert). Hierfür ist jedoch die Behandlung einer bereits gefällten Kieselsäure oder eines bereits gefällten Silikates (Suspensionen derselben) mit Salzen oder Lösungen der genannten Ionen nicht ausreichend.

30

EP 0 492 263 offenbart solche Kieselsäuren bzw. Verfahren. Zu deren Herstellung werden Metallsalze zur Dotierung entweder auf bereits hergestellte und resuspendierte Kieselsäure

oder auf bereits gefällte aber noch nicht abfiltrierte Kieselsäuresuspensionen aufgetragen. In beiden Fällen werden die Metallionen zwar an der Oberfläche der Partikel abgeschieden, eine chemische Einbindung der Metalle in das Silikatgerüst findet jedoch nicht statt. Auf diese Weise hergestellte dotierte Kieselsäuren bluten leicht aus, bzw. die Metallionen können wieder
5 abgegeben werden.

Kieselsäuren müssen häufig vermahlen werden, um eine bestimmte Korngröße zu erhalten. Auch nicht vermahlene Kieselsäuren werden in weiteren Verarbeitungsschritten mechanischen Belastungen (z. B. durch Vermischen oder Verkneten) ausgesetzt, die zur teilweisen Zerstörung der ursprünglichen Partikel führen.

Werden Kieselsäurepartikel, die nur an der Oberfläche mit Fremdmetallen dotiert sind, zerstört, so weisen diese kleineren Partikel Oberflächen auf, die keine Fremdatome aufweisen.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, mit Aluminium dotierte Kieselsäuren bereitzustellen, wobei das Aluminium weitgehend in das Silikatgerüst eingebettet ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher aluminiumdotierte Fällungskieselsäuren, wobei die Kieselsäurepartikel eine BET-Oberfläche von über $300 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen und das
20 Aluminium gleichmäßig in den Kieselsäurepartikeln verteilt ist.

Bevorzugt wird die Dotierung mit Al_2O_3 durchgeführt. Der Massenanteil bei Verwendung anderer Aluminiumverbindungen kann auf Al_2O_3 angerechnet werden.

25 Die erfindungsgemäße Kieselsäure weist bevorzugt die folgenden Parameter auf, die unabhängig oder gleichzeig erfüllt sein können: Al_2O_3 -Gehalt von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,25 Gew.-%, DBP-Aufnahme von 500 bis $200 \text{ g}/100 \text{ g}$, bevorzugt von 250 bis $350 \text{ g}/100 \text{ g}$, Teilchengröße von kleiner $15 \text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt 5 bis $12 \text{ }\mu\text{m}$ und insbesondere von 10 bis $12 \text{ }\mu\text{m}$.

30

Die BET-Oberfläche der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegt über $300 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt zwischen 350 bis $800 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt zwischen 350 bis $600 \text{ m}^2/\text{g}$.

Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung der aluminiumdotierten Fällungskieselsäuren Gegenstand der Erfindung, wobei nacheinander

- a) eine Mischung aus Wasser und Natriumsilikat auf 70 bis 86 °C erhitzt und mit Schwefelsäure bis zur Neutralisation der Hälfte des Natriumsilikats versetzt wird,
- b) die Mischung 30 bis 120 Minuten altert,
- c) die Mischung durch Zugabe von Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 3,0 bis 7,0 eingestellt wird,
- d) die Mischung filtriert und der Filterkuchen gewaschen wird,
- e) der gewaschene Filterkuchen sprühgetrocknet und/oder vermahlen wird,

mit der Maßgabe, das in den Verfahrensschritten a und/oder c eine Aluminiumsalzlösung zudosiert wird, die Fällungskieselsäure eine BET-Oberfläche von über 300 m²/g aufweist und das Aluminium gleichmässig in den Kieselsäurepartikeln verteilt ist.

Die so erhaltenen Fällungskieselsäuren können nach ihrer Herstellung abfiltriert und in Form des in Wasser redispergierten Filterkuchens oder nach Trocknung des Filterkuchens (z. B. in Sprühtrockner, Düsenturmtrockner, Spinflashtrockner, Büttnertrockner oder Drehrohröfen) und Vermahlung (Trocken oder Naß, z. B. in einer wet-jet-mill) weiter verwendet werden.

Die genannten Aluminiumsalze können in Form ihrer Salze z. B. in Form von Chloriden, Nitraten, Carbonaten, Oxiden, Hydroxiden, Oxychloride, Phosphate, Oxyhydroxide, Oxydsulfate, Polycarbonate und/oder Sulfaten zu unterschiedlichen Zeitpunkten und zu unterschiedlichen Stadien des erfindungsgemäßen Verfahrens, d. h. der Fällung zugegeben werden. Es ist möglich, die Aluminiumsalzlösung kontinuierlich während der Verfahrensschritte a) und/oder c) in die Mischung zu dosieren. Weiterhin kann die Aluminiumsalzlösung in Verfahrensschritt a) und/oder in Verfahrensschritt c) jeweils vor der Zugabe der Schwefelsäure in die Mischung dosiert werden. In jeder Ausführungsform wird ein optimaler Einbau, bzw. eine gute chemisch-physikalische Verbindung der Ionen mit der noch im Wachstum befindlichen Kieselsäure/Silikatoberfläche gewährleistet und selbst durch geringe Mengen der Aluminium-Ionen eine hohe wirksame Konzentration an der Oberfläche der Kieselsäurepartikel garantiert.

Hervorzuheben bei dieser Art der Dotierung, dass sich das Aluminium nur durch Zerstörung der Kieselsäure- / der Silikatstruktur wieder entfernen lassen.

Werden die Aluminiumsalze während der gesamten Fälldauer hinzugegeben, so werden diese auch in die inneren Strukturen der Kieselsäure / des Silikates eingebaut. Hierdurch erhält man bei einer optionalen anschließenden Vermahlung (Trocken oder Nassvermahlung) der erfindungsgemäßen Kieselsäuren wieder Teilchen, die an ihrer gesamten Oberfläche kationische Stellen (Sites) aufweisen.

10 Der prozentuale Anteile des Aluminiums kann in der Oberflächenregionen der Teilchen jedoch ein Vielfaches der über die Teilchenmasse gemittelten Gewichtsprozente betragen, vor allem, wenn die Zugabe am Ende der Zugabe der Schwefelsäure erfolgt.

In einer besonderen Ausführungsform kann in einem oder mehreren der Verfahrensschritte a), b) und c) unter Scherung, z. B. mit einen Dispax-Reaktor, gearbeitet werden.

Die Zugabe des Aluminiums kann auch in einer Schwefelsäurelösung erfolgen. Zweckmässig wird Aluminiumsulfat in der Schwefelsäure gelöst, die auch zur Fällung der Kieselsäure verwendet wird.

20 allgemeinen Parameter der Fällungsreaktion wie Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Konzentration der vorgelegten Natriumsilikatlösung oder Schwefelsäure entsprechen denen bei der Herstellung von undotierten Fällungskieselsäuren und können z. B. in DE 117 22 45, EP 0 798 266, DE 314 42 99 oder DE 124 50 06 nachgelesen werden.

Verwendung der erfindungsgemäßen aluminiumdotierten Fällungskieselsäuren

Heutige Tinten, welche vor allem bei allen Arten des sogenannten Inkjet Drucks und dessen verwandten Verfahren benutzt werden, sind von anionischer Natur. Daher ist bzgl. der Farbmittelfixierung (Farbstoffe und Pigmente), der Farbbrillanz, der Druckschärfe und -tiefe von großer Bedeutung, dass die zu bedruckenden Medien an ihrer Oberfläche, bzw. in ihren

Oberflächenregionen, Teilchen mit einer zumindest teilweisen kationischen Oberfläche aufweisen.

5 Kieselsäuren und Silikate werden heute bereits vielfach für o.g. Formulierungen eines Striches (z.B. Papier-, Folienstrich) eingesetzt. Eine Modifikation dieser Kieselsäuren und Silikaten derart, dass an ihrer Oberfläche aktive, d.h. zugängliche, kationische Stellen (Sites) entstehen, kommt den heutigen Erfordernissen aufgrund der häufig verwendeten anionischen Farbmittel nach.

10 Aufgrund des Einflusses der eingebauten Metallionen auf den Brechungsindex können sich weitere Vorteile hinsichtlich der Verwendung in transparenten Medien ergeben, so z. B. bei der Verwendung von Kieselsäuren/Silikaten in Strichen für Folien.

15 Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen aluminiumdotierten Kieselsäuren, bzw. der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten dotierten Kieselsäuren als Zusatz bei der Herstellung bedruckbarer Medien oder als Mattierungsmittel.

20 Insbesondere können erfindungsgemäßen Kieselsäuren in Papierstrichen von z. B. Inkjet-Papieren und in Strichen für andere bedruckbare Medien, wie z. B. Folien, Overheadfolien oder bedruckbaren Textilien, Leinwänden oder allgemein Papier verwendet werden.

25 Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können nicht nur als getrocknete und gegebenenfalls vermahlene Produkte eingesetzt werden, sondern auch als Dispersionen. Vorteile in der Weiterverarbeitung bzw. Kostenvorteile liegen vor allem in der Verwendung von dispergierten Filterkuchen der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren/ bzw.-Silikate.

30 Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren können weiterhin durch die Behandlung mit Silanen wie z. B. in DE 117 22 45, EP 0 798 266, DE 314 42 99 oder DE 107 45 59 beschrieben, ganz oder teilweise hydrophobiert werden.

Es ist für die Verwendung bei der Papierherstellung möglich, den Dispersionen der erfindungsgemäßen Kieselsäuren Hilfsstoffe, die in der Papierindustrie üblich sind, wie z. B. Polyalkohole, Polyvinylalkohol, synthetische oder natürliche Polymere, Pigmente (TiO_2 , Fe-Oxide, Al-Metallfilter), aber auch undotierte Kieselsäuren (Fällungskieselsäuren oder Aerosile) 5 beizumischen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Streichfarben-Formulierungen für Papier, enthaltend Polyvinylalkohol und Aluminium-dotierte Fällungskieselsäure mit einer BET-Oberfläche von über $300 \text{ m}^2/\text{g}$, wobei das Aluminium gleichmäßig in den Kieselsäurepartikeln verteilt ist, in Form einer Suspension mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 30 Gew.-%. Die 10 Aluminium-dotierte Fällungskieselsäure kann wie beschrieben hergestellt werden. In den erfindungsgemäßen Streichfarben-Formulierungen können weitere Bestandteile wie Wasser, Latex, Styrol-Acrylat, Polyvinylacetat und/oder Polyvinylpyrrolidon enthalten sein.

15 Weiterhin kann die erfindungsgemäß Aluminium-dotierte Fällungskieselsäure als Mattierungsmittel in Lacken verwendet werden.

Als Lacke sind z. B. Alkydharzlacke oder sonstige Einbrennlacke verwendbar.

20 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Umfang zu beschränken.

Die im Standard beschriebene Rezeptur enthält neben Fällungskieselsäure auch pyrogen hergestellte Kieselsäure, die ebenfalls zur Erhöhung der Farbbrillanz beiträgt. So wird deutlich, 25 dass bei Verwendung der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure sogar ohne Zugabe von pyrogenen Kieselsäuren bessere Ergebnisse erzielt werden.

Beschreibung der Erfindung:

30 Beispiel A1 – A3:

In das Fällgefäß werden 47 kg Wasser und 16 kg Natriumsilikat ($d = 1,35 \text{ g/cm}^3$, Modul $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,3$) gegeben und das Gemisch unter Rühren auf 75°C erhitzt. In diese Fällvorlage wird in 30 min Schwefelsäure (50 %, $d = 1.340 \text{ g/cm}^3$) mit einer Geschwindigkeit von 41.2 ml/min zudosiert. Gleichzeitig werden in dieser ersten Fällstufe über eine zweite Zugabestelle

5 Aluminiumsulfat ($d = 1.284 \text{ g/cm}^3$, 7.38 Gew.-%) zudosiert. Nach 25 Minuten Fälldauer wird das Scheraggregat (Dispax-Reaktor) zugeschaltet. Kurz nach Ende der Säurezugabe beginnt die Kieselsäure auszuflocken. Die Säurezufuhr bleibt für 60 min unterbrochen (Wartestufe). Danach erfolgt die weitere Säurezugabe mit 47.2 ml/min über einen Zeitraum von weiteren 35 min bei gleichzeitiger Zugabe von Aluminiumsulfat. Danach weist die entstandene

10 Kieselsäuresuspension einen pH-Wert von 3.4 und einen Feststoffgehalt von 73.5 g/l auf. Das Scheraggregat wird ausgeschaltet.

Die Suspension wird über eine Filterpresse gegeben und sulfatfrei gewaschen. Der Filterkuchen wird sprühgetrocknet und das Pulver wird auf einen d_{50} -Wert von 10.5 bis 11.5 μm vermahlen

15 und anschließend gesichtet.

Das getrocknete Produkt hat folgende physikalisch-chemischen Eigenschaften:

Bezeichnung	Einheit	Beispiel A1	Beispiel A2	Vergleichs- beispiel A3
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung	[l]	0	0.26	2.25
Dosiergeschw.	[ml/min]	0		
pH		6.0	7.1	6.4
Spez. Oberfläche	[m^2/g]	280	315	305
DBP-Aufnahme	[g/100g]	320	310	240
Stampfdichte	[g/l]	70	70	110
Korngrößenverteilung (Malvern)				
d_{10}	[μm]	5.1	4.8	4.7
d_{50}	[μm]	11.4	11.0	10.1
d_{90}	[μm]	21.2	20.7	18.3
Al_2O_3 -Gehalt	[%]	0	0.5	3.8

Beispiel B1 – B3

Es erfolgt die Formulierung von Streichfarben auf reiner Kieselsäurebasis mit 15 % bzw. auch 14 % bis 18 % Feststoffgehalt. Die Messung der Viskosität nach Brookfield erfolgt bei 5, 10, 20, 50 und 100 Upm 1 Tag nach dem Ansetzen der Streichfarben. Das Streichen der
5 hergestellten Streichfarben erfolgt auf Standard-Rohpapier mit anschließendem Trocknen und Kalandrieren der Papierproben. Die Durchführung des Printtestes im Vierfarbdruck erfolgt mittels HP Deskjet 550 C und Epson Stylus Color 800.

Die Gesamtbewertung beinhaltet die Einarbeitbarkeit, das Abstreichverhalten, die
10 Strichhaftung, das Aufsaugverhalten und die Bedruckbarkeit.

Zur Herstellung der beispielsweise Inkjet-Streichfarben, insbesondere der Standardrezeptur, werden 30 Teile Polyvinylalkohol (PVA) in der Gesamtwassermenge vorgelegt und bei 95 °C gelöst. Anschließend wird die Kieselsäure oder die Kieselsäuremischung (gefällte und pyrogene
15 Kieselsäure) bei 1000 Upm eingearbeitet und dann bei 3000 Upm 30 Minuten dispergiert.

Die Streichfarben werden nicht wie üblich mit Additiven und Co-Bindern versetzt. Die Streichfarbenrezeptur wurde nicht weiter auf optimale Eigenschaften hin verbessert. Streichfarbenrezepturen für unterschiedliche Medien werden unter anderem in der Technischen
20 Information Nr. 1212 von Degussa-Hüls, Geschäftsbereich FP, angegeben. Die erfindungsgemäße Verwendung der Fällungskieselsäuren kann auf andere Rezepturen übertragen werden.

Das Streichen der Probe erfolgt mittels Dow-Coater bei 50 m/min blattweise (DIN A4). Die im
25 Dow-Tunneltrockner getrockneten Papiere werden mittels Kalandrier bei 9 bar/45 °C satiniert. Die Papiere wurden mittels HP 550 C und mittels Epson Stylus Color 800 im Vierfarbdruckmodus bedruckt.

Bezeichnung	Einheit	Beispiel B1	Beispiel B2	Vergleichs- beispiel B3	Standard- rezeptur
Fällungskieselsäure		Beispiel A1	Beispiel A2	Beispiel A3	Sip. 30/MOX 170
Feststoffgehalt	[g/l]	14	16	18	15
Viskosität (Brookfield) nach Aufrühren [mPa*s]	5 Upm	10240	6880	720	360
	10 Upm	5680	4520	640	420
	20 Upm	3180	3000	640	385
	50 Upm	1620	1830	680	300
	100 Upm	1030	1315	680	250
Haftung des Strichs		mittel	mittel	mittel	gut
Glätte des Strichs		mittel - rau	mittel	glatt	glatt - mittel

Bewertung des Bedruckbarkeit mittels HP 550 C

Bezeichnung	Einheit	Beispiel B1	Beispiel B2	Vergleichs- beispiel B3	Standard -rezeptur
Farbintensität	Magenta/ Gelb/Cyan	3+	1	3+	2
	Schwarz	2-	2+	2-	2
Punktschärfe	Schwarz in Farbe	2	2+	2+	3
Übergänge	Farbe in Farbe	1	1	1	1
Punktschärfe	Schwarzdruck	2-	2+	2-	2
	Schwarzkonturen	2+	2+	2+	3-
Halbton		1-	1	1	2+
Summe Bewertung		14	10	13,25	15,25

Bewertung des Bedruckbarkeit mittels Epson Stylus Color 800

Bezeichnung	Einheit	Beispiel B1	Beispiel B2	Vergleichsbeispiel B3	Standardrezeptur
Farbintensität	Magenta/ Gelb/Cyan	2-	2+	2+	2
	Schwarz	1-	1	1	2+
Punktschärfe	Schwarz in Farbe	2+	1	1	2
Übergänge	Farbe in Farbe	1-	1	1	1
Punktschärfe	Schwarzdruck	1-	1	1	2+
	Schwarzkonturen	1-	1	1	2+
Halbton		1-	1	1	1-
Summe Bewertung		11,75	7,75	7,75	11,75

Die Gesamtbewertung der Viskosität, des Striches und der Bedruckbarkeit zeigt den Vorteil
 5 der erfindungsgemäßen Aluminium-dotierten Fällungskieselsäure hinsichtlich deren
 Verwendung in Inkjet-Medien auf.

<u>Farbintensität</u>		<u>Punktschärfe</u>		<u>Übergänge</u>		<u>Punktschärfe</u>		<u>Halbtondruck</u>	
<u>Magenta/Gelb/Cyan</u>		<u>Schwarz</u>		<u>Schwarz in Farbe</u>		<u>Farbe in Farbe</u>		<u>Schwarzdruck</u>	
				<u>Schwarzkonturen</u>		<u>Farbintensität/ Konturen</u>			
1+	Leuchtend, kräftig intensiv	1	Voller Farbton, kräftig intensiv	1	Klare Trennung, sehr gute bis gute Schärfe	1	Klare Trennung, sehr gute bis gute Schärfe	1	Grauton, optimal deutlich, Feinlinien abgegrenzt
1	Matt, kräftig intensiv	2		2	Leichter Verlauf, noch gute bis mittlere Schärfe	2	Leichter Verlauf, noch gute bis mittlere Schärfe	2	Grauton verschommen, Feinlinien abgegrenzt
2	Matt, blaß			3	Verlaufen, etwas verschommen			3	Grauton optimal deutlich, Feinlinien verschommen
3+	Leuchtend, fleckig	4	Ausgewaschener, blasser Farbton	4	Ausgeblutet, verlaufen, verschommen	4	Ausgeblutet, verlaufen, verschommen	4	Grauton verschommen, Feinlinien verschommen
3	Matt, fleckig			5	Starker Verlauf, kaum leserlich	5	Starker Verlauf, kaum leserlich	5	Grauton dunkel bis schwarz, Feinlinien verschommen
3-	Kräftig intensiv, marmoriert	6	Sehr stark ausgewaschener Farbton u./o. marmoriert	6	Sehr starker Verlauf, unscharf, unleserlich	6	Sehr starker Verlauf in die Fläche, unscharf, unleserlich	6	Grauton schwarz durchgefärbt, Feinlinien kaum erkennbar
4	Matt, marmoriert								
5	Blaß, marmoriert								
6	Sehr matt u./o. marmoriert								

Patentansprüche:

1. Aluminium-dotierte Fällungskieselsäuren,

dadurch gekennzeichnet,

5 dass die Kieselsäurepartikel eine BET-Oberfläche von über $300 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen und das Aluminium gleichmäßig in den Kieselsäurepartikeln verteilt ist.

2. Aluminium-dotierte Fällungskieselsäuren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

10 dass die Fällungskieselsäure mit Al_2O_3 dotiert ist.

3. Aluminium-dotierte Fällungskieselsäuren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass die dotierte Kieselsäure einen Al_2O_3 -Gehalt von 0,05 bis 0,5 Gew.-% aufweist.

4. Aluminium-dotierte Fällungskieselsäuren nach Anspruch 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

20 dass die dotierten Kieselsäurepartikel eine mittlere Teilchengröße von kleiner $15 \text{ }\mu\text{m}$ aufweisen.

5. Aluminium-dotierte Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

25 dass die dotierte Kieselsäure eine DBP-Aufnahme von 500 bis 200 g/100 g aufweist.

6. Verfahren zur Herstellung von aluminiumdotierter Fällungskieselsäure,

dadurch gekennzeichnet,

dass nacheinander

a) eine Mischung aus Wasser und Natriumsilikat auf 70 bis 86 °C erhitzt und mit Schwefelsäure bis zur Neutralisation der Hälfte des Natriumsilikats versetzt wird,

30 b) die Mischung 30 bis 120 Minuten altert,

c) die Mischung durch Zugabe von Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 3,0 bis 7,0

eingestellt wird,

d) die Mischung filtriert und der Filterkuchen gewaschen wird,

e) der gewaschene Filterkuchen sprühgetrocknet und/oder vermahlen wird,

mit der Maßgabe, dass in den Verfahrensschritten a und/oder c eine Aluminiumsalzlösung
5 zudosiert wird, die Fällungskieselsäure eine BET-Oberfläche von über $300 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist
und das Aluminium gleichmässig in den Kieselsäurepartikel verteilt ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,

10 dass die Aluminiumsalzlösung in Verfahrensschritt a) vor der Schwefelsäure zu der
Mischung aus Wasser und Natriumsilikat gegeben wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass die Aluminiumsalzlösung kontinuierlich während der Verfahrensschritte a) und/oder c)
zudosiert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,

20 dass die Aluminiumsalzlösung in Verfahrensschritt c) vor der Zugabe der Schwefelsäure
zudosiert wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

25 dass mindestens einer oder mehrere der Verfahrensschritte a, b und c unter Scherung
durchgeführt wird.

11. Verwendung der aluminiumdotierten Fällungskieselsäuren nach einem der Ansprüche 1 bis
5 in Papier, Folien, Leinwänden.

30

12. Verwendung der aluminiumdotierten Fällungskieselsäuren nach einem der Ansprüche 1 bis

5 als Mattierungsmittel für Lacke.

13. Streichfarbenformulierung für Papier, enthaltend Polyvinylalkohol und aluminiumdotierte Fällungskieselsäure mit einer BET-Oberfläche von über 300 m²/g, wobei das Aluminium
5 gleichmäßig in den Kieselsäurepartikeln verteilt ist, in Form einer Suspension mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 30 Gew.-%.

6

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft Aluminium-dotierte Fällungskieselsäuren, wobei die Kieselsäurepartikel eine BET-Oberfläche von über $300 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen und das Aluminium gleichmäßig in den
5 Kieselsäurepartikeln verteilt ist, ein Verfahren zur Herstellung der dotierten Kieselsäuren und deren Verwendung.

Streichfarbenformulierung für Papier, enthaltend die dotierte Fällungskieselsäure. 